



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107532075 A

(43)申请公布日 2018.01.02

(21)申请号 201680026047.2

(74)专利代理机构 永新专利商标代理有限公司
72002

(22)申请日 2016.03.09

代理人 过晓东

(30)优先权数据

62/132,028 2015.03.12 US

(51)Int.Cl.

C09K 8/10(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

C09K 8/20(2006.01)

2017.11.03

C09K 8/24(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2016/021468 2016.03.09

(87)PCT国际申请的公布数据

W02016/145020 EN 2016.09.15

(71)申请人 赫尔克里士有限公司

地址 美国特拉华州

(72)发明人 M·梅尔布西 J·J·王

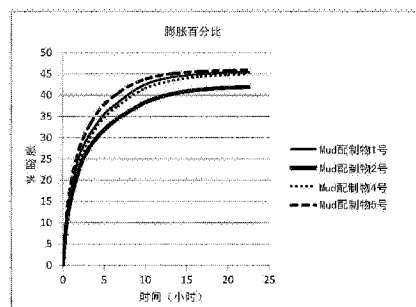
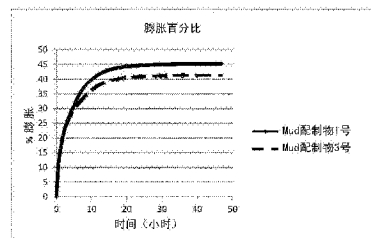
权利要求书2页 说明书16页 附图1页

(54)发明名称

包含羟乙基纤维素和交联的聚乙烯吡咯烷酮的油和气处理组合物

(57)摘要

本申请涉及油和气处理组合物,其包含:(i)羟乙基纤维素(HEC)和交联的聚乙烯吡咯烷酮的共混物,(ii)基于水的连续相,(iii)反应性粘土或页岩材料,(iv)至少一种钻井液添加剂。本申请还涉及钻探地下井过程中使用所述组合物而抑制粘土或页岩材料水合的方法。本申请的不同实施方案公开了所述组合物还包含亲有机粘土、稳定剂和白色药用油。



1. 一种包含羟乙基纤维素 (HEC) 和交联的聚乙烯吡咯烷酮的共混物的油和气处理组合物。

2. 权利要求1的油和气处理组合物,其中所述交联的聚乙烯吡咯烷酮在5%水溶液中的布氏粘度为约100至约10,000mPa.s。

3. 权利要求1或2的油和气处理组合物,其还包含基于水的连续相、反应性粘土或页岩材料和至少一种钻井液添加剂。

4. 权利要求3的油和气处理组合物,其中所述基于水的连续相为淡水、海水、盐水、模拟盐水或其混合物。

5. 权利要求3或4的油和气处理组合物,其中所述反应性粘土或页岩材料为富硅的层状硅酸盐矿物、氧化铝、氢氧化铝、高岭土、膨润土、地开石、多水高岭土、温石棉、利蛇纹石、镁绿泥石、滑石、蒙脱石、贝得石、皂石、锂蒙脱石、锌蒙脱石、蛭石、白云母、钠云母、金云母、黑云母、红云母、珍珠云母、绿翠云母、钡铁脆云母、片硅铝石、锂绿云母、须藤石、斜绿泥石、鲕绿泥石、镍绿泥石、水滑石、透镁铝石、硅镁石、绿脱石、珍珠陶土、水黑云母、海绿石、伊利石、闪闪黄铁矿、绿泥石、绿坡缕石或海泡石。

6. 权利要求3至5中任一项的油和气处理组合物,其中所述钻井液添加剂选自加重剂、钻井固体、流体损失添加剂 (FLA)、分散剂、桥联剂、螯合剂、抗氧化剂、增粘剂、防钻头泥包剂、润滑剂、防腐剂、消泡剂、盐、润湿剂、pH控制剂、乳化剂、合成聚合物添加剂、生物聚合物、流变改性剂、过滤控制剂、悬浮剂及它们的组合。

7. 权利要求3至6中任一项的油和气处理组合物,其中所述HEC与交联的聚乙烯吡咯烷酮的重量比为约9至99。

8. 权利要求6的油和气处理组合物,其中所述加重剂选自重晶石、赤铁矿、氧化锰、氧化铁、具有尺寸的碳酸钙、碳酸镁、水溶性有机盐和无机盐及它们的组合。

9. 权利要求6至8中任一项的油和气处理组合物,其中所述钻井固体为选自膨润土、钠基膨润土、绿坡缕石、海泡石、皂石、锂蒙脱石以及其组合的微细分散的粘土颗粒。

10. 权利要求3至9中任一项的油和气处理组合物,其还包含选自磷酸氢二钾、磷酸氢二铵、硫代硫酸钠、硼酸、甲酸钠、甲酸钾、硫酸镁、甲酸铯、碳酸钾、碳酸钠、碳酸氢钠、硫酸二铵、乙酸钾、乙酸钠、乙酸铯及其组合的盐。

11. 权利要求10的油和气处理组合物,其中所述盐基于组合物的总重量为约2重量%至小于30重量%。

12. 权利要求10或11的油和气处理组合物,其中所述共混物基于组合物的总重量为约1重量%至约20重量%。

13. 权利要求1的油和气处理组合物,其还包含亲有机粘土;稳定剂和白色药用油,其中所述稳定剂为选自脱水山梨糖醇酯、乙氧基化的脱水山梨糖醇酯、乙氧基化的脂肪醇、乙氧基化的脂肪酸及其组合的非离子型表面活性剂,并且其中所述白色药用油是无毒的,并且OECD301和OECD 306测试方案下在淡水和海水中在至少28天后可生物降解60%。

14. 权利要求13的油和气处理组合物,其中所述白色药用油基于组合物的总重量为约20重量%至约60重量%。

15. 权利要求13或14的油和气处理组合物,其中所述白色药用油在40°C下的动力粘度为约 $2\text{mm}^2\text{sec}^{-1}$ 至约 $17\text{mm}^2\text{sec}^{-1}$ 。

16. 权利要求13至15中任一项的油和气处理组合物,其中所述白色药用油的闪点大于100°C。

17. 权利要求13至16中任一项的油和气处理组合物,其中所述白色药用油的倾点低于-5°C。

18. 一种油井维修液,其包含:

- (i) 羟乙基纤维素和交联的聚乙烯吡咯烷酮的共混物,
- (ii) 基于水的连续相,
- (iii) 反应性粘土或页岩材料,
- (iv) 盐,
- (v) 至少一种钻井液添加剂,
- (vi) 颗粒组分。

19. 权利要求18的油井维修液,其中所述颗粒组分选自水泥、二氧化硅粉、热解二氧化硅、焦油、硅酸钠、碳酸钙、重晶石、赤铁矿、粘土及它们的组合。

20. 一种在钻探地下井时抑制粘土或页岩材料水合的方法,其包括以下步骤:

- i. 制备含水钻井液组合物,其包含:
 - a. 包含淡水、海水、盐水、模拟盐水或其混合物的基于水的连续相;
 - b. 反应性粘土或页岩材料;和
 - c. 包含HEC和交联的聚乙烯吡咯烷酮的页岩水合抑制剂,
 - ii. 使所述含水钻井液组合物循环到井中并通过井,和
 - iii. 在循环期间使粘土或页岩材料与足量的基于水的钻井液进行接触,用于抑制粘土或页岩材料的水合。

包含羟乙基纤维素和交联的聚乙烯吡咯烷酮的油和气处理组合物

发明领域

[0001] 本申请涉及包含羟乙基纤维素 (HEC) 和交联的聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 的共混物的油和气处理组合物,其制备方法以及施用该组合物抑制粘土水合的方法。

背景技术

[0002] 地下钻井操作是在诸如在油、气和其它物质的回收过程中从地层表面的下方进行的步骤。通常,旋转地下钻井操作涉及将钻头附接在钻柱的下端以形成钻井工具,并将钻头与钻柱一起旋转到地下地层中以产生井孔,地下地层的流体可以通过该孔而回收。在地下钻井操作期间,地下井孔可能会遇到页岩,其占钻井地层的75%以上。页岩的不稳定性会导致包括孔塌陷、紧孔、卡管、孔洞清洁差等严重的井孔问题。反应性页岩是在暴露于水时会膨胀的类似粘土(如膨润土)和的其他地下材料的材料。由于在暴露于基于水的钻井液时,反应性页岩趋于降解并与水反应,所以在钻井过程中,反应性页岩可能导致页岩不稳定性问题。该降解可能导致不期望的钻井条件,这是因为页岩的降解可能干扰了使钻屑保持高至井孔的完整性的尝试,直到通过位于表面处的固体控制设备而除去所述钻屑。在其表面处将钻屑除去之前的钻屑的降解会极大地延长钻井时间,这是因为行至高达井孔的页岩颗粒会破裂为更小的颗粒。这些更小的颗粒越来越多地使页岩的新表面积暴露于钻井液,导致进一步吸收水分并进一步降解。

[0003] 因此,地下钻井操作通常使用抑制页岩膨胀切改善环境性能的钻井液。在该操作中使用的钻井液可以是流体(气态或液态)、流体混合物,和固体(固体悬浮液、乳液、气体和固体)。钻井液也用于冷却钻头,润滑旋转钻头,防止井喷,并从井孔去除钻屑。

[0004] 许多专利和公开的专利申请描述了可用于抑制粘土和页岩膨胀的技术或产品。所公开的膨胀抑制组合物包括无机磷酸盐(美国专利4,605,068);聚烷氧基二胺及其盐(美国专利6,484,821;6,609,578和6,247,543和美国公开2003/0106718);胆碱衍生物(美国专利号5,908,814);低聚亚甲基二胺及其盐(美国专利5,771,971和美国公开2002/0155956);羧甲基纤维素和有机胺的加成产物(WO 2006/013595);1,2-环己二胺和/或其盐(WO 2006/013597);烷氧基化多元醇的磷酸酯的盐(WO 2006/013596);部分水解的丙烯酸共聚物、氯化钾和多阴离子纤维素的组合物(美国专利号4,664,818);季铵化合物(美国专利5,197,544);基于二烷基氨基烷基甲基丙烯酸酯的聚合物(美国专利7,091,159);具有亲水和疏水基团的聚合物的水溶液(美国专利5,728,653);多羟基烷烃和环氧烷的反应产物(美国专利6,544,933)。所述页岩膨胀抑制剂也公开于美国专利8,258,085;7,087,554;7,549,474;7,833,945和6,620,769中。其它背景信息可以发现于A.V.Reis等,J.Org.Chem.,2009,74,3750-3757;美国专利5,037,930;S.H.Kim等,Carbohydrate Polymers 40(1993)180-190以及Philype J.等,International Journal of Pharmaceutics,355(2008)184-194。

[0005] 在钻井过程中用于抑制页岩膨胀的常规方法已经广泛采用了基于油和合成的钻井液。然而,现在越来越多地使用基于水的页岩膨胀钻井抑制剂,这是因为它们更加环保。

许多所述页岩膨胀抑制剂在基于油的钻井操作中显示出良好的抑制性能,但是由于其不充分的生物降解性,它们的应用受到限制。因此,需要具有增强生物降解性的页岩膨胀抑制剂。

[0006] 美国专利8,258,085公开了用于油田应用的含水流体化的聚合物悬浮体包含基于烯丙氧基的共聚物;水溶性聚合物;盐和水,其中所述水溶性聚合物选自羟乙基纤维素(HEC)、羧甲基纤维素(CMC)、瓜尔胶、瓜尔胶衍生物和黄原胶,其中所述基于烯丙氧基共聚物和水溶性聚合物分散于含有盐的水中。

[0007] 美国专利6,620,769公开了一种用于油和气井维修流体的基于油的流体聚合物悬浮液(FPS)组合物,其包含(a)亲水性聚合物,(b)亲有机的粘土,(c)非离子型表面活性剂的稳定剂和(d)在OECD 301和OECD 306测试方案中,在淡水和海水中至少28天后无毒且可生物降解60%的白色药用油,其中所述FPS组合物为环境可接受的用于海岸和离岸油田维修液。

[0008] GB专利2,267,921公开了一种含有将聚乙烯吡咯烷酮(PVP)均聚物用作页岩抑制添加剂的钻井液系统,其中PVP以0.01%至5.0重量%的浓度而存在。

[0009] 美国专利4,142,595公开了一种无粘土的含水钻井液,其包含:(a)每桶0.2至1.5磅的亚麻籽胶;(b)预定量的至少一种具有选自钾和铵的阳离子的盐,所述量在所述钻井液中提供了至少10,000ppm的阳离子浓度;和(c)非粘土增粘剂,其选自羧甲基纤维素、羟乙基纤维素(HEC)以及羟乙基纤维素加上由黄单胞杆菌(*Xanthomonus campestris*) NRRL B-1459所产生的杂多糖。

[0010] 鉴于以上所述,本申请的目的是在基于油和气体的钻井操作过程中提供具有高页岩回收能力的环境友好且可生物降解的页岩膨胀抑制剂。

[0011] 偶然发现,羟乙基纤维素(HEC),与交联的聚乙烯吡咯烷酮共混的非离子型水溶性聚合物可表现出优异的页岩膨胀抑制性能。

[0012] 发明概述

[0013] 本申请公开了包含羟乙基纤维素和交联的聚乙烯吡咯烷酮的共混物的油和气处理组合物。

[0014] 本申请的一个方面公开了一种油和气处理组合物,其包含:(i)羟乙基纤维素和交联的聚乙烯吡咯烷酮的共混物,(ii)基于水的连续相,(iii)反应性粘土或页岩材料,(iv)盐,(v)至少一种钻井液添加剂,和(vi)颗粒组分。

[0015] 根据本申请的另一个方面,其提供油井维护液组合物,其包含:(i)羟乙基纤维素和交联的聚乙烯吡咯烷酮的共混物,(ii)基于水的连续相,(iii)反应性粘土或页岩材料,(iv)盐,(v)至少一种钻井液添加剂,和(vi)颗粒组分。

[0016] 本申请的另一个方面公开了一种在地下井钻探中用于抑制粘土或页岩材料的水合和膨胀的方法,其包括使用油和气处理组合物,其包含:(i)羟乙基纤维素和交联的聚乙烯吡咯烷酮的共混物,(ii)基于水的连续相,(iii)反应性粘土或页岩材料,(iv)盐,和(v)至少一种钻井液添加剂。

[0017] 本申请还公开了一种在地下井钻探时用于抑制粘土或页岩材料的水合和膨胀的方法,其包括如下步骤:(i)制备含水的钻井液组合物,其包含(a),包含淡水、海水、盐水、模拟盐水或其混合物的基于水的连续相;(b)反应性粘土或页岩材料;和(c)包含HEC和交联的

聚乙烯吡咯烷酮的页岩水合抑制剂, (ii) 将所述含水的钻井液组合物循环到井中并且通过井, 和 (iii) 在循环过程中使粘土或页岩材料与足量的基于水的用于抑制粘土或页岩材料水合的钻井液相接触。

[0018] 附图简述

[0019] 本申请的其它实施方案可以用附图进行理解。

[0020] 图1a显示实施例2所制备的泥浆配制物1和3的膨胀百分比。

[0021] 图1b显示实施例2所制备的泥浆配制物1、2、4和5的膨胀百分比。

[0022] 发明详述

[0023] 虽然本说明书以权利要求特别指出并明确要求保护本发明, 但是通过阅读包括实施例的以下本发明详细的说明书, 可以更容易地对本发明进行理解。

[0024] 对本申请的单数特征或限制的所有参考应包括相应的复数特征或限制, 反之亦然, 除非另有说明, 否则在所引用的上下文中会暗示。

[0025] 在此所用的数值范围旨在包括在该范围内所含的每个数字和数字子集, 无论是否具体公开。此外, 这些数值范围应看作提供对针对该范围内的任何数字或数字子集的权利要求的支持。

[0026] 在此, 参考本发明的“一个实施方案”、“一个方面”、“一个版本”或“一个目的”包括一个或多个所述实施方案、方面、版本或目的, 除非上下文中另有明确指示。

[0027] 为了所有目的, 这里引用的所有出版物、文章、论文、专利、专利出版物和其它参考以本公开一致的方式而整体引入。

[0028] 单位“磅每桶”也可以指定为“ppb”或“lbm/bbl”, 其中一个lbm/bbl或ppb等于在42美国加仑的泥浆中添加一磅。“m”用于表示质量以避免与磅力(由“lbf”表示)的可能混淆。在SI单位中, 换算因子是每桶一磅等于每立方米2.85千克。例如, $10\text{lbm/bbl} = 28.5\text{kg/m}^3$ 。

[0029] 术语“交联”在此是指含有无论是通过共价或非共价键合而产生的分子内和/或分子间交联的组合物。“非共价”键合包括氢键和静电(离子)键合。

[0030] 术语“单体”是指能够与许多相似或不同的分子结合以形成聚合物的具有简单结构和低分子量的分子。单体是通过化学键合到其它分子(包括其它单体)以形成聚合物的化合物。

[0031] 术语“聚合物”是指由一种或多种单体单元而衍生的线性和支化聚合物, 其可以或不是交联的或接枝的。聚合物的非限制性实例包括共聚物、三元共聚物、四聚物等, 其中所述聚合物为无规、嵌段或交替聚合物。

[0032] 术语“页岩膨胀抑制剂”是指至少一种天然或有机的化合物, 其在本申请所述的水介质, 特别是淡水的存在下, 通过降低膨胀、分散、迁移、膨胀所致的迁移等中一个或多个量中而使反应性粘土或页岩材料的反应性得以下降。

[0033] 此外, 为了本申请的目的, 表述“反应性页岩”或“反应性粘土”或“页岩材料”或类似表达可以互换使用, 并且是指当暴露于水性介质时, 特别是在水存在下可能膨胀、破裂、粒子化、剥落、脱落或变质的那些页岩或粘土材料。

[0034] 如在此使用, 表述“钻井泥浆”, “钻井液”, “泥浆”或类似表达可以互换使用, 并且是指在钻井眼的过程中使用的那些流体。

[0035] 如在此所用, “悬浮液”和“分散体”可互换使用, 是指将固体颗粒(水溶性聚合物)

分散于液体(例如但不限于水)中的体系。还应当理解的是“溶液”是指溶剂(例如水)与溶质(例如溶解的盐、溶解的水溶性聚合物等)的均匀混合物。

[0036] 本申请公开了一种油和气处理组合物,其包含,或基本包含羟乙基纤维素(HEC)和交联的聚乙烯吡咯烷酮的共混物。

[0037] 此外,所述交联的聚乙烯吡咯烷酮在5%的水溶液中的布氏粘度为约100至约10,000mPa.s。交联的聚乙烯吡咯烷酮在5%水溶液中的布氏粘度可以约200至约8,000mPa.s,或约300至约6,000mPa.s,或约500至约4000mPa.s。

[0038] 预期使用交联的聚乙烯吡咯烷酮以制备本申请的油和气处理组合物,其中用于制备交联所述聚乙烯吡咯烷酮的交联剂包含至少两个烯属双键。所述交联剂的实例可以包括但不限于N,N'-二乙基咪唑烷酮(DVI)、N,N',N''-三烯丙基-三嗪-三酮、亚甲基-双丙烯酸酰胺、亚甲基-双(甲基)丙烯酸酯、三烯丙基胺、三烯丙基葡萄糖、乙二醇-二(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇-二(甲基)丙烯酸酯、三乙二醇-二(甲基)丙烯酸酯、四乙二醇-二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇-二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇-三烯丙基醚、季戊四醇-二烯丙基醚、季戊四醇-四烯丙基醚、季戊四醇-二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇-四(甲基)丙烯酸酯、1-乙基-3-(E)-亚乙基-吡咯烷酮(EVP)、烯丙基甲基丙烯酸酰胺、烯丙基缩水甘油醚、丙烯酸缩水甘油酯、羟基丙烯酸酰胺、三烯丙基-1,3,5-三嗪-2,4,6(1H,3H,5H)-三酮、2,4,6-三烯丙氧基-1,3,5-三嗪和/或二乙基苯。

[0039] 在一个非限制性实施方案中,用于制备本申请的交联PVP的交联剂选自N,N'-N,N'-二乙基咪唑烷酮(DVI),季戊四醇-三烯丙基醚,三烯丙基-1,3,5-三嗪-2,4,6(1H,3H,5H)-三酮和2,4,6-三烯丙氧基-1,3,5-三嗪。

[0040] 交联剂的量可以在约0.1至约5重量%的乙基吡咯烷酮内而改变。在一个非限制性实施方案中,交联剂的存在量基于乙基吡咯烷酮的重量为约0.3重量%至约1.0重量%。在另一个非限制性实施方案中,交联剂的存在量基于乙基吡咯烷酮的重量为约0.4重量%至约0.8重量%。

[0041] 此外,预期本申请可使用其它可能的交联剂,其选自三聚氰胺、甲醛、铬酸盐、多官能硅烷、锆酸盐、硼酸盐、多官能的酸、多官能的胺、甲基丙烯酸的烷基氨基衍生物、甲基丙烯酸酰胺的烷基氨基衍生物、酸酐、不饱和脂肪酸、乙基衍生物、硅烷、基于环氧乙烷的缩水甘油醚、缩水甘油丙烯酸酯、环氧化合物、丙烯酸酐、噁唑啉衍生物、苯并噁嗪化合物、氮丙啶化合物、甲基丙烯酸酯的氮丙啶衍生物、甲基丙烯酸酯的异氰衍生物、氨基甲酸衍生物、磺酸酯化合物、磺酰基化合物、碳二酰亚胺化合物、单独的烯丙基化合物和/或其组合物。

[0042] 本申请的交联PVP可以容易地通过本领域技术人员已知的方法合成,例如通过自由基聚合方法,其包括但不限于沉淀聚合、反相乳液聚合、凝胶聚合、分散聚合、溶液聚合、乳液聚合、本体聚合、悬浮聚合和液体分散聚合(LDP)。该聚合物也可以通过离子聚合而制备。用于实施本申请所需聚合物的其它聚合技术已经在“Principles of Polymerization”第4版,2004,Wiley by George Odian中正式公开。

[0043] 本申请的羟乙基纤维素(HEC)具有约50,000至约2,000,000道尔顿的重均分子量。平均分子量可以为约50,000至约1,500,000道尔顿,100,000至约1,500,000道尔顿,或约200,000至约1,300,000道尔顿。

[0044] 根据本申请的另一个实施方案,提供了具有油和气处理组合物,其包含(i)羟乙基

纤维素 (HEC) 和交联的聚乙烯吡咯烷酮的共混物, (ii) 基于水的连续相, (iii) 反应性粘土或页岩材料, (iv) 盐, 和 (v) 至少一种钻井液添加剂。

[0045] 羟乙基纤维素 (HEC) 与交联的聚乙烯吡咯烷酮的重量比为约9至约99。

[0046] 根据本申请的另一个实施方案, 使用水基连续相以制备油和气处理组合物。所述基于水的连续相可以是淡水、海水、盐水、模拟盐水或其混合物。

[0047] 通常而言, 本申请的基于盐水的流体的存在量应足以使钻井液组合物的期望密度达到约3至30ppb。盐水流体可以是一种或多种的水溶液。所述使水密度增加的可溶性盐可以选自碱金属卤化物 (例如氯化钠、溴化钠、氯化钾、溴化钾、氯化镁、氯化铵、氯化钙、溴化钙、氯化锌和/或溴化锌)、碱金属羧酸盐 (例如甲酸钠、甲酸钾、甲酸铯、乙酸钠、乙酸钾或乙酸铯、碳酸钠、碳酸钾)、碱土金属卤化物 (例如氯化钙和/或溴化钙) 和卤化锌盐 (例如氯化锌和/或溴化锌) 及其混合物。用于制备本申请的基于盐水的流体的盐选自氯化钠、氯化钾、氯化钙、氯化镁、氯化铵、氯化锌、溴化钠、溴化钙、溴化锌、甲酸钾、铯甲酸盐、甲酸钠及其混合物。

[0048] 根据本申请的另一个实施方案, 预期使用至少一种选自磷酸氢二钾、磷酸氢二铵、硫代硫酸钠、硼酸、甲酸钠、甲酸钾、硫酸镁、甲酸铯、碳酸钾、碳酸钠、碳酸氢钠、硫酸二铵、乙酸钾、乙酸钠、乙酸铯及其组合的盐。用于制备组合物的盐的量基于组合物的总重量可以约2.0重量%至小于30重量%。在一个非限制性实施方案中, 本申请的盐的量基于组合物的总重量可以为约5.0重量%至约10重量%。此外, 本申请的油和气处理组合物考虑使用基于组合物的总重量为约1.0重量%至小于20重量%的盐的混合物。

[0049] 在油和/或气的钻井操作过程中, 钻井过程遇到类似可膨胀反应性粘土的物质, 会延长所需的钻井时间。多种粘土和页岩材料可能在油气的钻井操作过程中膨胀、分散和迁移, 造成许多操作问题。本申请公开了一种油和气处理组合物, 其包含选自富硅的层状硅酸盐矿物、氧化铝、氢氧化铝、高岭土、膨润土、地开石、多水高岭土、温石棉、利蛇纹石、镁绿泥石、滑石、蒙脱石、贝得石、皂石、锂蒙脱石、锌蒙脱石、蛭石、白云母、钠云母、金云母、黑云母、红云母、珍珠云母、绿翠云母、钡铁脆云母、片硅铝石、锂绿云母、须藤石、斜绿泥石、鲕绿泥石、镍绿泥石、水滑石、透镁铝石、硅镁石、绿脱石、珍珠陶土、水黑云母、海绿石、伊利石、闪闪黄铁矿 (bramallite)、绿泥石、绿坡缕石或海泡石的反应性粘土。

[0050] 本申请考虑在钻井操作过程中与本申请的油和气处理组合物一起而使用至少一种钻井液添加剂。所述钻井液添加剂可以包括但并不限于加重剂、钻井固体、流体损失添加剂 (FLA)、分散剂、桥联剂、螯合剂、抗氧化剂、增粘剂、防钻头泥包剂 (anti-bit balling agent)、润滑剂、防腐剂、消泡剂、盐、具有尺寸的盐、润湿剂、pH控制剂、乳化剂、合成聚合物添加剂、生物聚合物、流变改性剂、过滤控制剂、悬浮剂及它们的组合。

[0051] 本申请的合适的流体损失添加剂可以包括但并不限于Polydrill, **Alcomer**® 242 和 **Alcomer**® 507 (可由BASF市购); KEM-SEAL (可由Baker Hughes市购); DURALON (可由MI-Swaco市购); **DRISCAL**® D (可由Drilling Specialties公司市购); **Hostadrill**® (可由Clariant Oil Services市购); **Therma-chek**® (可由Halliburton公司获得); 丙烯酰胺 (AM)/2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸 (AMPS)/阳离子单体的三元共聚物; 多阴离子纤维素 (PAC), 羧甲基纤维素; 羧甲基羟乙基纤维素; 褐煤; 黄原胶; 淀粉; 羟乙基甲基纤维素; 羟丙基甲基纤维素; 羟乙基纤维素; 瓜尔胶; 羟丙基瓜尔胶; 羧甲基羟丙基瓜尔胶; 羟乙基瓜尔胶

及其混合物。

[0052] 在此所述的流体损失添加剂 (FLA) 通常具有大于 3,000 道尔顿, 或大于 10,000 道尔顿或大于 100,000 道尔顿的重均分子量 (MW)。在一个非限制性实施方案中, 重均分子量为 5,000 至 5,000,000 道尔顿。在另一个非限制性实施方案中, 重均分子量为 10,000 至 500,000 道尔顿。在另一个非限制性实施方案中, 重均分子量为 50,000 至 400,000 道尔顿。重均分子量可以通过本领域已知的 GPC 技术进行测定。本申请的所需组合中 FLA 的所需量为在约 0ppb 至约 30ppb; 或约 5ppb 至约 20ppb; 或约 8ppb 至约 15ppb。

[0053] 根据本申请的另一实施方案, 考虑任选使用本领域已知的至少一种流变改性剂。合适的流变改性剂可以包括但并不限于交联、线性聚(乙烯基酰胺/可聚合羧酸)共聚物; 聚(乙烯基吡咯烷酮/丙烯酸); 聚(乙烯基吡咯烷酮 (VP)/丙烯酸 (AA)) 共聚物; 丙烯酰胺 (AM)/2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸 (AMPS)/疏水物的三元共聚物; 丙烯酰胺 (AM)/2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸 (AMPS)/C₁₂₋₂₅烷基丙烯酸酯的三元共聚物; 羧甲基羟乙基纤维素; 磺乙基纤维素; 淀粉衍生物/交联的淀粉衍生物, 其包括羧甲基淀粉、羟乙基淀粉、羟丙基淀粉; 细菌胶, 包括黄原胶、韦兰、狄丹、琥珀酰聚糖、硬葡聚糖、右旋糖苷、支链淀粉; 植物衍生的胶, 例如瓜尔胶、刺槐豆胶、塔拉胶及其衍生物; 多阴离子纤维素 (PAC); 羟丙基纤维素 (HPC); 羧甲基羟乙基纤维素 (CMHEC); 羧甲基纤维素 (CMC); 黄原胶; 瓜尔胶及其混合物。

[0054] 考虑使用比水更致密且不会不利地影响所述油和气体的处理组合物的其它性质的物质, 其可以加入以将密度提高到所需水平。可以使用各种磨细的固体材料作为加重剂。除了化学惰性和比重之外的几个因素会影响使用物质作为加重剂。首先, 该物质应可以大量购买。其次, 应该易于研磨成具有相对非研磨性质的合适的粒度分布。它在成本上应该是中等的, 而不会对钻井工作人员或周围环境具有伤害或不利。在示例性的实施方案中, 所述加重剂可以选自方铅矿、重晶石、赤铁矿、钛铁矿、方解石、白云石、菱铁矿、天青石磁铁矿、氧化铁、氧化锰、具有尺寸的碳酸钙、碳酸镁、水溶性有机盐和无机盐及它们的组合。用于本申请的加重剂的合适量可用于达到约 8.3 至约 21.0ppg 的密度。

[0055] 合适的分散剂可以包括但并不限于植物单宁、褐煤、木素磺酸盐、多磷酸盐、膦酸盐、聚丙烯酸酯、低分子量纤维素衍生物、聚马来酸酯、聚(马来酸酯/烯丙基磺酸酯)等。在一个非限制性实施方案中, 本申请的分散剂是基于聚(马来酸酯/烯丙基磺酸酯)的聚合物。

[0056] 根据本申请的另一实施方案, 使用至少一种钻井固体以提高钻井液或泥浆的粘度、密度、凝胶强度, 并因此赋予其良好的悬浮能力以抵抗钻屑的任何沉降。合适的钻井固体的实例可以包括但并不限于粘土膨润土、绿坡缕石、锂蒙脱石、海泡石和合成矿物 Laponite™ (Rockwood Additives Limited 的合成锂蒙脱石) 以及混合的金属氢氧化物。可以存在于流体中的其它粘土包括高岭土和伊利石, 其可以是钻井页岩地层而产生的污染物。某些页岩钻屑不可避免地作为精细的伊利石和高岭土粘土颗粒而分散于井孔流体中。本申请的钻井固体是选自膨润土、钠膨润土、绿坡缕石、海泡石、皂石、锂蒙脱石及其混合物的细碎粘土颗粒。用于本申请的钻井固体可以为总组合物的 0 至约 30ppb。在一个非限制性实施方案中, 钻井固体可以为 0 至约 15ppb。

[0057] 本申请的具有尺寸的盐可以包括但并不限于氯化钠、氯化钾、氯化钙、甲酸钠、甲酸钾、溴化钠、溴化钾、溴化钙、乙酸钠、乙酸钾等。在一个非限制性实施方案中, 具有尺寸的盐为氯化钠。此外, 具有尺寸的盐的粒度为约 1 微米至约 10,000 微米, 或约 10 微米至约 5000

微米,或约100微米至约1,500微米。

[0058] 将桥联剂加入油和气处理组合物中以桥接暴露岩石的孔隙和裂缝,以密封地层,并促进形成滤饼。此外,在钻井操作完成之后,这些桥联剂可以从井孔中移除或排出,以在井进入页岩或油气的生产时而利于回收。在这方面,桥联剂的合适实例可以包括但不限于氧化镁、氧化锰、氧化钙、氧化镧、氧化铜、氧化锌、碳酸镁、碳酸钙、碳酸锌、氢氧化钙、氢氧化锰、悬浮盐、油溶性树脂、云母、坚果壳、纤维及其混合物。

[0059] 本申请的抗氧化剂可以是空间位阻的多酚。这种位阻酚抗氧化剂可以包括但不限于邻-烷基化的酚类化合物,诸如2,6-二叔丁基苯酚、4-甲基-2,6-二叔丁基苯酚、2,4,6-三叔丁基苯酚、2-叔丁基苯酚、2,6-二异丙基苯酚、2-甲基-6-叔丁基苯酚、2,4-二甲基-6-叔丁基苯酚、4-(N,N-二甲基氨基甲基)-2,6-二叔丁基苯酚、4-乙基-2,6-二叔丁基苯酚、2-甲基-6-苯乙炔基苯酚、2,6-二苯乙炔基-4-壬基苯酚、2,2'-亚乙基二-(4,6-二叔丁基苯酚)、2,2'-亚甲基二-(4-乙基-6-叔丁基苯酚)、2,2'-亚甲基二-(4-甲基-6-叔丁基苯酚)、2,2'-亚甲基二-[4-甲基-6-(1-甲基环己基)]-苯酚、4,4'-亚丁基-二-(6-叔丁基-3-甲基苯酚)、4,4'-亚甲基二-(2,6-二叔丁基苯酚)、N,N'-1,6-六亚甲基-二-3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)丙酰胺(IRGANOX 1098)、1,6-亚甲基二-(3,5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酸酯(IRGANOX 259)、三乙二醇-二-[3-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苄基)]丙酸酯(IRGANOX 245)、N,N'-二-(3,5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酰)肼(IRGANOX MD 1024),和镍-或钙-二-[0-乙基(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)膦酸酯(IRGANOX 1425)、四[亚甲基(3,5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酸酯)]-甲烷(IRGANOX 1010)、1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3',5'-二叔丁基-4'-羟基苄基)苯(IRGANOX 1330)、1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)异氰脲酸酯、1,1,3-三(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苄基)丁烷、1,1,5,5-四-(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苄基)戊烷、或乙二醇-二-[3,3-二-(3'-叔丁基-4'-羟基苄基)-丁酸酯]、2,2-二(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)-丙二酸-二十八烷基酯、 β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)丙酸与诸如十八烷醇或季戊四醇的酯、螺环化合物,诸如3,9-二-(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)-2,4,8,10-四氧杂螺[5,5]-十一烷、苯乙炔化的苯酚,诸如Wingstay S(Goodyear)、烷基化的位阻酚,诸如Wingstay C(Goodyear)、对甲酚和二环戊二烯的丁基化反应产物,诸如Wingstay L及其类似物和同系物。两种或多种该类位阻多酚化合物的混合物也合适。本申请的其它位阻多酚描述于美国专利5,362,783中,其在此整体引用作为参考。在一个非限制性实施方案中,所述位阻多酚为对甲酚和二环戊二烯的丁基化反应产物、聚合的位阻酚,其可作为Wingstay L而市购。

[0060] 通常而言,聚合的位阻酚的分子量约100至约10000道尔顿,或约200至约6000道尔顿。用于制备钻井泥浆组合物的抗氧化剂为约0.01重量%至约5重量%,或约0.1重量%至约3重量%,或约0.1重量%至约2重量%,或约0.1重量%至约1重量%。

[0061] 在油和气的处理过程中来自可能来源的无机金属杂质,例如 Fe_3O_4 可能会引入到钻井泥浆中,其中所述可能来源包括但不限于加重剂、管道和钻井设备。所述金属杂质可能促使其它共同成分的降解,其中所述共同成分例如基于聚合物的流变改性剂(RM)和流体损失添加剂(FLA)。因此,可以将合适的螯合剂引入钻井泥浆组合物中,其可以螯合金属杂质,防止聚合物分解并保留流变改性剂(RM)及流体损失添加剂(FLA)的聚合物特性。在一个非限制性实施方案中,本申请的螯合剂或螯合剂为三乙醇胺。用于制备钻井泥浆组合物的三

乙醇胺为约0.01重量%至约10重量%。

[0062] 其它合适的有机或无机螯合剂或螯合剂选自葡萄糖酸盐、山梨醇、甘露醇、碳酸盐、氧肟酸盐、邻苯二酚、 α -氨基羧酸盐、链烷醇胺、金属离子螯合剂、羟基羧酸、氨基羧酸、氨基多元羧酸、多胺、多磷酸盐、膦酸、冠醚、氨基酸、多元羧酸、环糊精、膦酸盐、聚丙烯酸酯或聚合多羧酸酯、缩合磷酸盐。螯合剂或螯合剂可以包括但并不限于乙酸、腺嘌呤、己二酸、丙氨酸、丙氨酸、白蛋白、精氨酸、抗坏血酸、天冬酰胺、天冬氨酸、ATP、苯甲酸、正丁酸、酪蛋白、柠康酸、柠檬酸、半胱氨酸、脱氢乙酸、脱铁-7-二羟基黄酮、脱铁-铁色素、脱铁-三氧化胺E、3,4-二羟基苯甲酸、二亚乙基三胺五乙酸 (DTPA)、羟基亚丙基二胺四乙酸 (DPTA)、丁二酮肟、二甲基红紫精、EDTA、谷氨酸-N,N-二乙酸四钠盐 (GLDA-Na₄)、甲酸、富马酸、球蛋白、葡萄糖酸及其碱金属盐、谷氨酸、戊二酸、甘氨酸、乙醇酸、甘氨酸甘氨酸、甘氨酸肌氨酸、鸟苷、组胺、水杨酸、对甲酸氨基磺酸、水杨酸、戊二酸、丙二酸、1,10-菲咯啉、2-吡啶基乙酸、5-甲酰咪唑磺酸、N-三(羟甲基)甲基-2-氨基乙磺酸、衣康酸、白屈菜酸、3-甲基-1,2-环戊二酮、乙二醇酰胺、组氨酸、3-羟基黄酮、肌苷、无铁铁色素、异戊酸、衣康酸、曲酸、乳酸、亮氨酸、赖氨酸、马来酸、苹果酸、甲硫氨酸、水杨酸甲酯、次氨基三乙酸 (NTA)、鸟氨酸、正磷酸盐、草酸、氧化硬脂精、苯丙氨酸、磷酸、肌醇六磷酸、庚二酸、新戊酸、聚磷酸盐、脯氨酸、丙酸、嘌呤、焦磷酸盐、丙酮酸、核黄素、水杨醛、水杨酸、肌氨酸、丝氨酸、山梨糖醇、琥珀酸、酒石酸、四偏磷酸盐、硫代硫酸盐、苏氨酸、三偏磷酸盐、三磷酸盐、色氨酸、尿苷二磷酸、尿苷三磷酸、正戊酸、缬氨酸、黄苷、三亚乙基四胺六乙酸、N,N'-二(邻-羟基苄基)亚乙基二胺-N,N'-二乙酸、N,N'-(2-邻-羟基苄基)甘氨酸、乙酰氧肟酸、去铁胺-B、二磺基邻苯二酚、二甲基-2,3-二羟基苯甲酰胺、亚三甲苯基邻苯二酚酰胺 (MECAM)、1,8-二羟基萘-3,6-磺酸、和2,3-二羟基萘-6-磺酸、铁载体分子、N,N-二羧甲基-2-氨基戊二酸、二亚乙基三胺五乙酸、亚乙基-二胺四乙酸酯、次氨基乙酸酯或N-(2-羟乙基)次氨基二乙酸酯、2,2-二氯丙酸、2,2-二溴丁酸、三氟乙酸、三溴乙酸、三氯乙酸、2,3-二溴丙酸、2,2-二氯戊酸、3-硝基丙酸、三碘乙酸、3-(2,2,2-三氯乙氧基)丙酸、4-硝基-2-氯丁酸、2-溴-2-硝基丙酸、2-硝基乙酸、2,4-二羟基苯基乙酸、2,4-二氯苯基乙酸、3-(2',4'-二溴苯氧基)丙酸、3-(3',5'-二硝基苯氧基)丙酸、3-苯基-2,3-二溴丙酸、3,5-二硝基水杨酸、3-(3'-溴-4'-硝基苯基)丙酸、3-(3',4'-二羟基苯基)丙酸,单独或组合使用。此外,关于螯合和螯合剂的信息公开于T.E.Furia,CRC Handbook of Food Additives,第二版,271-294页(1972)和M.S.Peterson和A.M.Johnson(Eds.),Encyclopedia of Food Science,第694-699页(1978),其在此整体引入作为作为参考。本申请中最合适的螯合剂为谷氨酸-N,N-二乙酸四钠盐(GLDA-Na₄)。螯合剂的可用范围基于含水流体组合物的总重量为约0.01至约20重量%,或约0.01至约5.0重量%,或约0.01至约2重量%。

[0063] 可以使用防钻头泥包剂以防止钻屑对钻头的切割表面的压实和粘附,造成结垢和降低钻机性能。防钻头泥包剂的合适实例可以包括但并不限于二醇、表面活性剂及其混合物。

[0064] 通常将润滑剂添加到钻井液中以克服摩擦并降低扭矩和阻力。润滑剂通常分为两类:固体润滑剂和液体润滑剂。用于改善钻井过程中润滑性的固体的实例包括沥青材料、膨润土、硬沥青、纤维素材料、甚至塑料和玻璃珠。用于改善钻井过程中润滑性的液体的实例包括柴油、植物油、洗涤剂、醇类、甘油和胺。美国专利4,876,017公开了一种合成烃化合物,

具体是可与乳化剂和稀释剂组合的聚 α -烯烃,作为海上钻井操作中的井下润滑剂。美国专利5,045,219专门针对用于海上钻井的液体聚 α -烯烃润滑剂组合物。其它可能的润滑剂为颗粒或小球形式的蜡或蜡状物质、塑料珠、玻璃珠、坚果壳、石墨、油、合成流体、二醇、改性植物油、脂肪酸皂、表面活性剂及其混合物。所述润滑剂可以在钻井之前加入,或者可以在钻井过程中点入井下,或者为上述加入步骤的组合。

[0065] 过滤控制剂可以呈纤维、薄片、片、粉末、结晶固体等的形式。合适的过滤控制剂可以包括纤维素衍生物(例如改性瓜尔胶、羟乙基纤维素、羧甲基纤维素、羧甲基羟乙基纤维素),胶乳聚合物,以及丙烯酰胺基-2-甲基-2-丙磺酸的共聚物,淀粉,改性淀粉,羧甲基纤维素,多阴离子纤维素,聚丙烯酸酯等。

[0066] 向本申请的组合物中加入至少一种悬浮剂以增加烃的粘度并阻止其附聚。本申请的典型的非限制性悬浮剂可以包括亲有机的粘土、疏水性二氧化硅、和/或描述于美国专利4,670,501和美国专利第4,772,646中的油相容的基于聚合物的悬浮剂。这些参考在此整体引入作为参考。

[0067] 本申请公开了油和气处理组合物,其除了上述羟乙基纤维素(HEC)和交联的聚乙烯吡咯烷酮的共混物、基于水的连续相、反应性粘土或页岩材料以及选自流变改性剂、流体损失添加剂、分散剂、润滑性增强剂和页岩抑制剂的至少一种钻井液添加剂以外,还包含(a)亲有机粘土,(b)稳定剂和(c)白色药用油或矿物油。所述共混物基于组合物的总重量约40重量%至约80重量%。所述稳定剂选自脱水山梨糖醇酯、乙氧基化的脱水山梨糖醇酯、乙氧基化的脂肪醇、乙氧基化的脂肪酸及其组合的非离子型表面活性剂。所述白色药用油是无毒的,并且分别在经济商业发展组织(OECD)301和OECD 306测试方案下在淡水和海水中在至少28天后生物降解至少60%。此外,所述白色药用油应符合主要药典和F.D.A.法规及EPA对“油和油脂”测试的要求。其还根据经修订的OCNS规定至少应为“D”类。此外,考虑使用任何白色矿物油,只要其符合食品接触规定(即它是可食用的)。

[0068] 所述白色药用油在40°C下可以具有低动力粘度。白色药用油的动力粘度(40°C)的下限可以为约 $2\text{mm}^2\text{sec}^{-1}$ (2厘沲(cSt));或5cSt,或者7.5cSt。通常而言,40°C下白色药用油的动力粘度的上限可以为约17cSt,或14cSt,或10cSt。白色药用油可以不含芳族物质。应当指出的是,任何100ppm或更少的芳族含量被认为是不含芳族物。在一个非限制性实施方案中,芳族含量可以小于50ppm。在另一个非限制性实施方案中,芳族含量可以小于30ppm,零芳族含量为最理想的水平。

[0069] 所述白色药用油的闪点可以高于100°C,或高于110°C,或高于120°C。另一方面,白色矿物油的倾点可以尽可能低,通常低于-5°C,或低于-10°C,或低于-15°C。

[0070] 根据本申请的一个实施方案,所述白色药用油或白色矿物油基于油和气处理组合物的总重量为约20重量%至约60重量%,或约30重量%至约40重量%,或约20重量%至约50重量%。

[0071] 用于本申请的可市购非限制性白色矿物油可以包括来自Sonneborn Refined Products的Carnation[®]油,来自Exxon Mobil的Marcol[®]52,来自Shell的Ondina[®]3,以及来自TOTAL FINA的Ecolane[®]130。

[0072] 所述亲有机粘土可以用于多种地下应用中。“亲有机粘土”是指可与油相容的粘土。在地下应用中,亲有机粘土用于粘结和密封操作中向各种流体添加粘度和/或悬浮

力。此外,亲有机粘土也可作为增粘剂、悬浮剂等而用于各种表面应用中。

[0073] 用于本申请的合适的亲有机粘土为选自蒙脱石、贝得石、绿脱石及其组合的基于蒙皂石的粘土。根据本申请,亲有机粘土为设计用于含有低至高的极性溶剂或溶剂共混物的有机体系中的改性蒙脱石。它提供可重复的粘度和触变性发展、高度的垂度控制、并防止固体颗粒沉降。任何亲有机粘土可以用作悬浮剂,但上述这些为自分散的,且不需要极性活化剂(例如水、甲醇、乙醇、碳酸亚丙酯等)。本申请所需的悬浮剂的量约0.1重量%至约10.0重量%,或约0.5重量%至约2.0重量%。亲有机粘土的实例是**Tixogel**[®](United Catalyst Inc.,Louisville,Ky.)、**Bentone**[®](Rheox company,Hightestown,N.J.)和**Claytone**[®](Southern Clay Products,Gonzalez,Tex.)。

[0074] 在基于油的钻井液中,表面活性剂主要用作乳化剂和稳定剂。在基于油的泥浆中存在的固体必须用油保持润湿,以防止沉降和泥浆不稳定。适用于本申请的非离子型表面活性剂的亲水亲脂平衡值(HLB)为约1至约14,或约1.4至约11。稳定剂的范围基于总组合物为约0.5重量%至约10.0重量%。

[0075] 在本申请中使用的表面活性剂的实例非离子型,例如脱水山梨糖醇酯、乙氧基化的脱水山梨糖醇酯(例如聚乙氧基乙烯脱水山梨醇酯)、乙氧基化的脂肪醇(例如氧代、月桂酰基、十六烷基、十二烷基、十六烷基-硬脂基和油基的聚乙氧基乙烯脂肪醇)和乙氧基化的脂肪酸(例如油酸和硬脂酸聚乙氧基乙烯脂肪酸)。在一个非限制性实施方案中,所述表面活性剂是脱水山梨醇酯、乙氧基化的脱水山梨醇酯或其混合物。表面活性剂可以是脱水山梨糖醇三油酸酯和乙氧基化的脱水山梨糖醇三油酸酯的共混物,例如购自SEPPIC(Paris,France)的**Montane**[®]85/**Montanox**[®]85产品和购自Witco(Saint Pierre-les-Elboeuf,France)的**Sorban**[®]AO/**Sorbanox**[®]AO产品。将非离子表面活性剂进行共混,以使平均HLB值达到约10的最佳浆料稳定性。

[0076] 根据本申请的一个方面,所述油和气处理组合物不含有任何壬基酚乙氧基化物的表面活性剂(NPES)。这些表面活性剂严禁在北海地区使用。

[0077] 本申请的一个实施方案公开了任选使用基于总组合物为约10重量%至约45重量%的亲水性聚合物。选自诸如纤维素醚的多糖、生物聚合物、淀粉和瓜尔胶及其衍生物的可生物降解的基于“E类”聚合物用于广泛的油田应用中。所述纤维素醚包括羧甲基纤维素(CMC)、羟乙基纤维素(HEC)、羧甲基羟乙基纤维素(CMHEC)和多阴离子纤维素(PAC)。瓜尔胶衍生物包括直链瓜尔胶(Guar)、羧甲基瓜尔胶(CMG)、羟丙基瓜尔胶(HPG)、羧甲基羟丙基瓜尔胶(CMHPG)和阳离子瓜尔胶(Cat.Guar)。淀粉包括羧甲基淀粉、羟乙基淀粉和羟丙基淀粉。

[0078] 生物聚合物包括黄原胶(XG)、硬化葡聚糖、韦兰和凝胶。此外,对于这些多糖,可以使用合成聚合物,诸如聚丙烯酰胺(PAAM)和聚丙烯酸酯(PMC)。

[0079] 瓜尔胶及其衍生物是压裂液中最广泛使用的聚合物。它们是特别为水力压裂而设计的。瓜尔胶用于使压裂液增稠,使其能够将分级的沙子(支撑剂)运送到断裂的地层中。瓜尔胶及其衍生物也可用作低固体钻井泥浆中的增粘剂和流体损失添加剂。由于其非离子的性质和高的平均分子量(Mw),瓜尔胶具有增加在水或盐水中粘度的能力。

[0080] 额外的添加剂的实例可以选自杀菌剂、洗涤剂 and 乳化剂、固态和液态润滑剂、气体

水合抑制剂、防腐剂、消泡剂、防垢剂、酶、氧化聚合物破坏剂、诸如油的乳化的疏水液、酸性气体清除剂(例如硫化氢清除剂)、稀释剂(例如木质素磺酸盐)、破乳剂、和用于帮助清除从形成地层侵入的流体的表面活性剂、聚合物添加剂、分散剂、页岩稳定剂或抑制剂、pH控制剂、润湿剂、生物聚合物、pH控制剂及其混合物。理想的添加剂可以包括聚合物添加剂、过滤控制添加剂、分散剂、页岩稳定剂或抑制剂、粘土膨胀抑制剂、pH控制剂或缓冲剂、乳化剂、消泡剂、润湿剂、表面活性剂、防腐剂、润滑剂、杀菌剂或其混合物。

[0081] 本申请提供了一种油井维修液,其包含(a)油和氣处理组合物,其包含(i)羟乙基纤维素(HEC)和交联的聚乙烯吡咯烷酮的共混物,(ii)基于水的连续相,(iii)反应性粘土或页岩材料,(iv)至少一种盐,(v)至少一种钻井液添加剂,和(b)颗粒组分。

[0082] 所述颗粒组分可以是用于油井维修液中的许多颗粒材料中的任何之一,并且可以选自水泥、二氧化硅粉、热解二氧化硅、焦油、硅酸钠、碳酸钙、重晶石、赤铁矿、粘土、聚丙烯颗粒、螺母塞、天然或合成橡胶及它们的组合。所述颗粒组分的尺寸可以约10 μ m至约1000 μ m。

[0083] 在一个非限制性实施方案中,所述颗粒组分是水泥。

[0084] 本申请的另一方面提供了一种用于在钻探地下井时抑制粘土或页岩材料水合的方法。该方法包括使用油和氣处理组合物,其包含(i)羟乙基纤维素(HEC)和交联的聚乙烯吡咯烷酮的共混物,(ii)基于水的连续相,(iii)反应性粘土或页岩材料,(iv)至少一种盐物质,和/或(v)至少一种钻井液添加剂。HEC与交联PVP的重量比约9至约99。

[0085] 根据本申请的另一方面,一种在钻探地下井时抑制粘土或页岩材料水合的方法,包括以下步骤:(i)制备含水钻井液组合物,其包含:(a)基于包含淡水、海水、盐水、模拟盐水或其混合物的水的连续相;(b)反应性粘土或页岩材料;和(c)包含HEC和交联PVP的页岩水合抑制剂,(ii)使所述含水钻井液组合物循环到井中并通过井,和(iii)在循环过程中使粘土或页岩材料与足量的基于水的钻井液进行接触以抑制粘土或页岩材料的水合。HEC与交联PVP的重量比为约9至约99。

[0086] 根据本申请的一个实施方案,在钻探地下井过程中,用于抑制粘土或页岩材料水合的组成还包括至少一种钻井液添加剂,其选自加重剂、钻井固体、流体损失添加剂、防腐剂、消泡剂、盐、润湿剂、pH控制剂、乳化剂、合成聚合物添加剂、生物聚合物、流变改性剂、过滤控制剂、悬浮剂及它们的组合。

[0087] 通过下面给出的实施例将对本发明进行详细说明。在此给出的实施例用于说明本发明,而并不意欲限制本发明。

实施例

[0088] 基于美国专利6,548,579的公开内容而制备了在如下实施例中使用的具有10重量%固体的交联PVP溶液,其在此整体引入作为参考。

[0089] 实施例1

[0090] 将约0.33重量%页岩膨胀抑制剂加入40ppb KCl溶液中以制成均匀溶液。将粒径2mm至4mm的干燥伦敦页岩(10.00g)加入到250ml聚丙烯瓶中的上述溶液中。将该瓶放入65.5 $^{\circ}$ C的滚子烘箱中16小时(老化)。老化后,在10号筛上回收页岩,用自来水进行洗涤,在110 $^{\circ}$ C下干燥2小时。然后在干燥器中将页岩冷却至室温并称重。页岩回收率%根据以下公

式进行计算：

$$[0091] \quad \text{页岩回收率}\% = \frac{\text{回收页岩的重量}}{10.00} \times 100\%$$

[0092] 成分与结果示于表1中。

[0093] 表1

[0094]

页岩膨胀抑制剂组合物	40 ppb KCl (g)	页岩膨胀抑制剂(g)	页岩回收率(%)	老化后的外观	测试后形成的小页岩
交联 PVP 溶液 (10%固含量)	178.90	6.11	97	浑浊溶液	无
Natrosol™ 250 HHBR	184.39	0.61	95	-	-
Natrosol™ 250 HHBR /交联 PVP 溶液(10%固含量) (95/5)	184.11	0.58/0.31	100	-	-
Natrosol™ 180 GR	184.39	0.61	69	浑浊溶液	某些
Natrosol™ 180 GR /交联 PVP 溶液(10%固含量) (95/5)	184.11	0.58/0.31	88	清澈溶液	无

[0095] (1) Natrosol™250HHBR-羟乙基纤维素,可由Ashland Inc.市购

[0096] (2) Natrosol™180GR-低粘度羟以及纤维素流体损失添加剂,可由Ashland Inc.市购。

[0097] 表1显示与单独HEC对比,HEC/交联PVP共混物中少量交联PVP会改善页岩回收。

[0098] 实施例2

[0099] 在600g天平上制备了含有增重剂(API重晶石)、流变改性剂(黄原胶)、流体损失控制添加剂(PAC-L)和页岩膨胀抑制剂的如表2所示的钻井液(泥浆)配制物1-5(~10ppg)。进行充分混合以促进所有成分的溶解。在加入每种组分之间使钻井液搅拌5至15分钟,并总共用30至50分钟进行完全且均匀的混合。然后在热辊(AHR)老化测试后,在Fann 35上测量流变性质。测试结果示于表2中。

[0100] 表2

[0101]

成分	混合时间	配制物编号				
		1	2	3	4	5
40 ppb KCl, ml	--	320	320	320	320	320
NaOH, 50%	30 秒	1 滴	1 滴	1 滴	1 滴	1 滴
黄原胶, ppb	分钟	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
PAC-L, ppb	10 min	4	4	4	4	4
Natrosol™ 180 GR, ppb	10 分钟	--	1	0.7	0.7	--
交联 PVP 溶液, (10% 固含量), ppb	5 分钟	10 (1 ppb 活性)	--	2.94 (0.3 ppb 活性)	10 (1 ppb 活性)	--
PVP K-30, ppb	5 分钟	--	--	--	0.3	1
API 重晶石, ppb	10 分钟	90	90	90	90	90
热辊条件	65.5 °C/16 hr 热辊					
页岩回收率(%)		90	85	95	88	80
Fann 数据@49 °C		AHR				
600 rpm		41	49	49	47	35
300 rpm		33	40	40	38	29
200 rpm		28	35	34	32	26
100rpm		21	27	25	26	21
6 rpm		9	12	11	12	11
3 rpm		8	10	10	10	10
PV, mPa.s		8	9	9	9	6
YP, lb/100ft ²		25	31	31	29	23

[0102] (1) PVP K-30-聚乙烯吡咯烷酮,羟乙基纤维素,可由Ashland Inc.市购

[0103] 表2显示:

[0104] i. 与单独的HEC或交联的PVP相比,HEC/交联PVP的共混物在泥浆配制物中提供了更好的页岩回收率。

[0105] ii. 交联的PVP在与HEC的70/30共混时,使HEC页岩抑制率从85%提高至95%,而线性PVP (Mw 30,000-80,000) 在在与HEC的70/30共混时提供了由85至88%的可忽略的改进。

[0106] iii. 交联PVP本身在泥浆配制物中显示出良好的(90%)回收率,而线性PVP (Mw 30,000至80,000) 提供中等(80%)回收率。

[0107] iv. HEC/交联PVP的共混物比HEC/线性PVP共混物或单独线性PVP产生更好的页岩膨胀抑制。

[0108] v. HEC/交联PVP的共混物可用作环境友好的SSI,这是因为该共混物的主要组分是HEC。

[0109] 实施例3

[0110] 制备了含有FPS溶液样品的钻井液(泥浆)配制物6和7(~10ppg)。用于制备FPS溶液样品的成分示于表3中。钻井配制物6和7的成分列于表4中。进行充分混合以使所有成分溶解。在加入每种组分之间使钻井液搅拌5至15分钟,并总共用30至50分钟进行完全且均匀的混合。然后在热辊(AHR)老化测试后,在Fann 35上测量流变性质。测试结果也显示于表4中。

[0111] 表3

[0112]

FPS样品组合物	量,克
矿物油	128
有机粘土	6
Montane 85	0.66
Montanox 85	5.34
Natrosol™180GR	40
交联PVP, (10%固含量)	20

[0113] 表4

[0114]

成分	混合时间	配制物编号	
		6	7
40 ppb KCl, ml	-	320	320
NaOH, 50%	30 秒	1 drop	1 drop
黄原胶, ppb	10 分钟	1.5	1.5
PAC-L, ppb	10 分钟	4.0	4.0
交联 PVP 溶液, (10%固含量), ppb	10 分钟	1.02	--
FPS 样品, ppb	5 分钟	--	4.76 (活性 1.0)
API 重晶石, ppb	10 分钟	90	90
热辊条件	65.5 °C/16 hr 热辊		
页岩回收率(%)		83	91
Fann 数据@49°C		AHR	AHR
600 rpm		49	48
300 rpm		40	38
200 rpm		35	33
100rpm		27	27
6 rpm		12	12
3 rpm		10	11
PV, mPa.s		9	10
YP, lb/100ft ²		31	28

[0115] 表4显示含有HEC/交联PVP共混物的FPS样品提供更好的页岩回收率。

[0116] 实施例4

[0117] 为了测定含有页岩膨胀抑制剂的钻井液的膨胀特性,在Fann线性膨胀计(2000型)上测定每种钻井液中的线性膨胀百分比。

[0118] 对于每个测试,通过在约10000psi下在1.14英寸直径的模具中压实20.0g钠膨润土2小时而制备粒料。每个粒料的厚度通过卡尺而测量。将粒料置于含有饱和CaCl₂溶液的容器中,以在测试前过夜调理而保持29.5%的湿度。

[0119] 将调理过的粒料置于安放在线性膨胀计上的100mm(D) × 50mm(H)蒸发皿中。在该皿中加入约250毫升的老化钻井液。记录下线性膨胀量与时间的关系。实施例2中制备的钻井液配制物的线性页岩膨胀百分比示于图1a和1b中。表5列出了配制物1-5在20小时下的线性页岩膨胀百分比。

[0120] 表5

[0121]

配制物编号	线性页岩膨胀百分比(20hr)
1	46.7
2	41.8

3	41.2
4	44.7
5	45.8

[0122] 表5的低膨胀百分比表示良好的页岩膨胀抑制作用。此外,图1a,1b和表5中的数据表明:

[0123] i. 与交联PVP和线性PVP相比,纯的HEC产生最低的线性膨胀百分比。

[0124] ii. HEC/交联PVP的共混物比交联的PVP或线性PVP具有更低的线性膨胀百分比。

[0125] iii. 与单独的HEC相比,HEC/交联PVP的共混物具有类似的线性膨胀百分比。

[0126] iv. HEC/线性PVP的共混物具有与交联PVP或线性PVP类似(高)的线性膨胀百分比。HEC/线性PVP的共混物不如HEC或HEC/交联PVP好。

[0127] HEC/交联PVP的共混物比交联的PVP、线性PVP、或HEC/线性PVP的共混物产生更好的页岩抑制作用。因此,HEC/交联PVP的共混物可用作高效环保的页岩膨胀抑制剂。

[0128] 虽然已经参考某些实施方案而对本发明的概念进行了详细说明,但是应当理解,本申请并不限于那些精确的实施方案。在不背离本申请的范围和精神下,对本领域技术人员而言可以存在许多修改和变化。

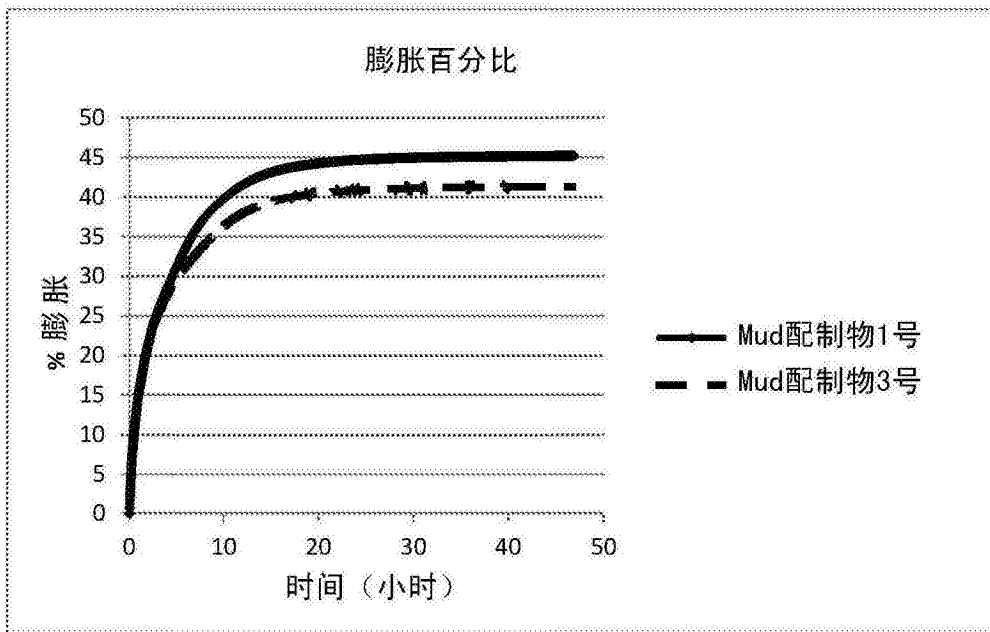


图1a

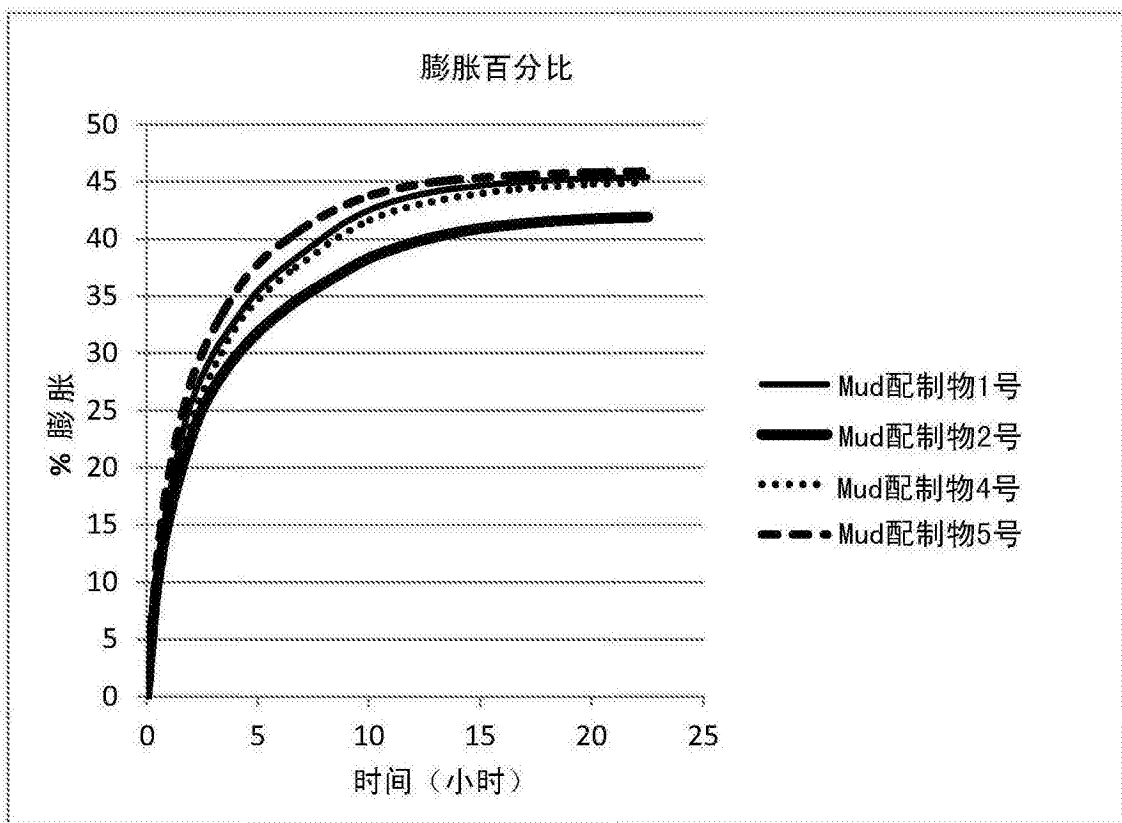


图1b